

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-100452

(P2001-100452A)

(43) 公開日 平成13年4月13日 (2001.4.13)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

G 0 3 G 9/08

G 0 3 G 9/08

3 7 5

2 H 0 0 5

3 7 2

3 7 4

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号

特願平11-276350

(22) 出願日

平成11年9月29日 (1999.9.29)

(71) 出願人 000006079

ミノルタ株式会社

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル

(72) 発明者 葉木 雅之

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル ミノルタ株式会社内

(72) 発明者 御厨 義博

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル ミノルタ株式会社内

(74) 代理人 100062144

弁理士 青山 葆 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電潜像現像用トナー

(57) 【要約】

【課題】 固着や感光体磨耗を抑制し、帯電立ち上がり性に優れた静電潜像現像用トナーを提供すること。

【解決手段】 結着樹脂および着色剤を含むトナー母粒子に、第1成分として個数平均粒径5～40nmの疎水性シリカまたは疎水性チタニアを0.05～2.00重量%；第2成分として個数平均粒径20～160nmの疎水性シリカまたは疎水性チタニア（但し、個数平均粒径は第1成分の個数平均粒径より大きい）を0.05～2.00重量%；第3成分として個数平均粒径80～1200nmおよび粒径1500nm以上の粒子の含有割合20個数%以下の無機粒子（但し、個数平均粒径は第2成分の個数平均粒径より大きい）を0.4～3.5重量%；および第4成分として体積平均粒径1.5～12μmの脂肪酸金属塩を0.02～0.25重量%；外添してなる静電潜像現像用トナー。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 結着樹脂および着色剤を含むトナー母粒子に、

第1成分として個数平均粒径5～40nmの疎水性シリカまたは疎水性チタニアを0.05～2.00重量%；第2成分として個数平均粒径20～160nmの疎水性シリカまたは疎水性チタニア（但し、個数平均粒径は第1成分の個数平均粒径より大きい）を0.05～2.00重量%；第3成分として個数平均粒径80～1200nmおよび粒径1500nm以上の粒子の含有割合20個数%以下の無機粒子（但し、個数平均粒径は第2成分の個数平均粒径より大きい）を0.4～3.5重量%；および第4成分として体積平均粒径1.5～12μmの脂肪酸金属塩を0.02～0.25重量%；外添してなる静電潜像現像用トナー。

【請求項2】 第1成分の個数平均粒径が10～30nm、添加量が0.08～1.20重量%であり、第2成分の個数平均粒径が30～100nm、添加量が0.08～1.20重量%である請求項1に記載の静電潜像現像用トナー。

【請求項3】 第3成分としての無機粒子がチタン酸ストロンチウムである請求項1または2に記載の静電潜像現像用トナー。

【請求項4】 第4成分としての脂肪酸金属塩がステアリン酸カルシウムである請求項1～3いずれかに記載の静電潜像現像用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は静電潜像現像用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】 電子写真で使用されるトナーには所望の流動性を付与すべく、シリカやチタニア等の無機粒子を外添することが広く知られている。特に、デジタル化および高画質化の要求が強まっている近年では、トナーに対してより一層の小粒径化が要求されており、このような小粒径トナーに所望の流動性を付与するためには多量の流動化剤が必要とされている。また、一般に上記要求が最も厳しいフルカラートナーでは平均一次粒径10～50nm程度の超小粒径の無機粒子が1.0%以上トナーに外添混合されているものがほとんどである。

【0003】 しかしながら、このように超小粒径の無機粒子をトナーに多量に外添した場合、クリーニングプロセスにおいて感光体とクリーニングブレードとの間をトナーから剥がれた無機粒子がすり抜けて感光体上に固着し、複写画像上、BS（ブラックスポット）が発生するという問題があった。感光体上に無機粒子が固着されると、その周辺にトナーが蓄積され、複写画像上、非画像部においてBSがノイズとなって現れる。

【0004】 この問題を解決するために、比較的粒径の

大きな無機粒子を外添し、感光体表面の固着物を研磨によって除去する技術が報告されている（特開平10-10772号公報）。しかしながら、このような技術ではBSの発生は抑制できるものの、感光体表面の磨耗が顕著となり、感光体寿命が低下するという新たな問題が生じていた。

【0005】 また、感光体表面の固着予防の観点から、脂肪酸金属塩粒子を外添する技術も報告されている（特開平9-297427号公報）。しかしながら、このような技術を用いても、BSの発生は抑制できるものの、トナーの初期帯電時に帯電量が上昇する傾向が強くなり、初期の複写画像上でカブリが発生するという新たな問題が生じていた。また、感光体は常に表面が研磨され、リフレッシュされることで電位特性が安定するが、脂肪酸金属塩粒子の添加によって研磨量が少なくなりすぎると、電位特性が不安定となり、画像再現性が悪化する問題が発生する。

【0006】 またトナーには一般に、様々な環境下、特に低温低湿環境下でトナー帯電量の顕著な変化が生じ、画像濃度が低下したり、カブリが発生するという問題（環境安定性）や、中温中湿下であっても連続複写時に複写画像上にカブリが発生するという問題（耐久性）も生じている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記事情に鑑みなされたものであり、固着や感光体磨耗を抑制し、帯電立ち上がり性に優れた静電潜像現像用トナーを提供することを目的とする。

【0008】 本発明はまた、固着や感光体磨耗を抑制し、帯電立ち上がり性、環境安定性および耐久性に優れた静電潜像現像用トナーを提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明は、結着樹脂および着色剤を含むトナー母粒子に、第1成分として個数平均粒径5～40nmの疎水性シリカまたは疎水性チタニアを0.05～2.00重量%；第2成分として個数平均粒径20～160nmの疎水性シリカまたは疎水性チタニア（但し、個数平均粒径は第1成分の個数平均粒径より大きい）を0.05～2.00重量%；第3成分として個数平均粒径80～1200nmおよび粒径1500nm以上の粒子の含有割合20個数%以下の無機粒子（但し、個数平均粒径は第2成分の個数平均粒径より大きい）を0.4～3.5重量%；および第4成分として体積平均粒径1.5～12μmの脂肪酸金属塩を0.02～0.25重量%；外添してなる静電潜像現像用トナーに関する。

【0010】 本発明の発明者等は、大径無機粒子（第3成分）と脂肪酸金属塩粒子（第4成分）を特定量で、2種類の特定粒径の疎水性シリカおよび／または疎水性チタニアとともに、用いることにより本発明の目的を達成

できることを見出した。

【0011】

【発明の実施の態様】本発明のトナーは公知のトナー母粒子に第1成分～第4成分としての特定粒子を外添してなる。本明細書中、「外添」とは予め得たトナー母粒子に、その外部に存在させるべく添加することをいう。

【0012】本発明において、第1成分として個数平均粒径が5～40nm、好ましくは10～30nm、より好ましくは10～25nmの疎水性シリカまたは疎水性チタニアを用いる。好ましくは上記粒径を有する疎水性シリカを用いる。当該成分を外添することにより、トナーへ所望の流動性を付与することができる。トナーが所望の流動性を有しないと帯電立ち上がり性が悪化した

り、初期および末期の複写画像においてキメが粗くなる。粒径が5nmより小さいと現像剤の攪拌ストレスにより第1成分がトナーへ埋まり込んで流動性が著しく低下する。粒径が40nmより大きいと流動性付与効果が著しく低下する。

【0013】第1成分として用いられる疎水性シリカおよび疎水性チタニアは、上記の粒径を有し、かつ疎水性を有すれば、従来から公知のものを用いることが可能である。第1成分として用いる疎水性シリカとしては、例えば、TS500（キャボジル社製）やR972、R974、R976（日本アエロジル社製）、H2000、H2000/4M（クラリアント社製）等が好適に用いられる。第1成分として用いる疎水性チタニアとしては、例えば、STT30A（チタン工業社製）、MT-150（テイカ社製）等が好適に用いられる。更には所望の粒子サイズのシリカまたはチタニアを公知のシランカップリング剤やシリコーンオイルなどで疎水化処理したものを

用いても差し支えない。

【0014】第1成分の疎水化度は50%以上、好ましくは60～70%であることが望ましい。疎水化度が50%より小さいと少しの環境変化によってトナー流動性やトナー帯電量の顕著な変化が生じ、実用に耐えない。

【0015】第1成分の添加量はトナー母粒子に対して0.05～2.00重量%、好ましくは0.08～1.20重量%、より好ましくは0.1～1.0重量%である。添加量が0.05重量%より少ないとトナーへ十分な流動性を付与できない。一方、2.00重量%より多いとトナーから離脱する第1成分が増加し、2成分現像剤として用いる場合、キャリアを汚染し、耐久末期にカブリ、粉煙等の問題が発生する。

【0016】第2成分として個数平均粒径が20～160nm、好ましくは30～100nm、より好ましくは30～80nmであって、かつ第1成分の個数平均粒径より大きい疎水性シリカまたは疎水性チタニアを用いる。より好ましくは上記粒径を有する疎水性チタニアを用いる。当該成分を外添することにより、トナーへ所望の流動性を容易に付与できる。粒径が20nmより小

いと現像剤の攪拌ストレスにより第2成分がトナーへ埋まり込んで流動性が著しく低下する。粒径が160nmより大きいと流動性付与効果が著しく低下する。

【0017】第2成分として用いられる疎水性シリカおよび疎水性チタニアは、上記の粒径を有し、かつ疎水性を有すれば、従来から公知のものを用いることが可能である。例えば、第2成分として用いる疎水性チタニアとしては、市販の酸化チタン粒子に疎水化処理したものを

用いることができる。例えば、チタン工業社製のSTTシリーズや石原産業社製のTTOシリーズ、テイカ社製のMTシリーズなどが市販されており、これらの粒子を公知のシランカップリング剤やシリコーンオイルなどで疎水化処理することにより好適に用いられる。第2成分として用いる疎水性シリカとしては、例えば、RX50、#70、#90にシランカップリング処理したもの

等が好適に用いられる。更には所望の粒子サイズのシリカを公知のシランカップリング剤やシリコーンオイルなどで疎水化処理したものを

用いても差し支えない。

【0018】第2成分の疎水化度は40%以上、好ましくは50～70%であることが望ましい。疎水化度が40%より小さいと少しの環境変化によってトナー流動性やトナー帯電量の顕著な変化が生じ、実用に耐えない。

【0019】第2成分の添加量はトナー母粒子に対して0.05～2.00重量%、好ましくは0.08～1.20重量%、より好ましくは0.1～1.0重量%である。添加量が0.05重量%より少ないとトナーへ十分な流動性を付与できない。一方、2.00重量%より多いとトナーから離脱する第1成分が増加し、2成分現像剤として用いる場合、キャリアを汚染する。

【0020】本発明においては第1成分の個数平均粒径を10～30nm、好ましくは10～25nm、添加量をトナー母粒子に対して0.08～1.20重量%、好ましくは0.1～1.0重量%とし、第2成分の個数平均粒径を30～100nm、好ましくは30～80nm、添加量をトナー母粒子に対して0.08～1.20重量%、好ましくは0.1～1.0重量%とすることによって、トナーの環境安定性および耐久性も向上させることができる。すなわち、固着や感光体磨耗が抑制され、帯電立ち上がり性が向上するだけでなく、環境安定性および耐久性も向上する。環境安定性が向上すると、様々な環境下、特に低温低湿環境下で複写してもトナー帯電量はあまり変化せず、画像濃度の低下やカブリの発生を回避できる。耐久性が向上すると、連続複写しても複写画像上にカブリは発生し難い。

【0021】第3成分として個数平均粒径が80～1200nm、好ましくは80～1000nm、より好ましくは100～800nm、粒径1500nm以上の粒子の含有割合が20個数%以下、好ましくは10個数%以下であって、かつ第2成分の個数平均粒径より大きい無機粒子を用いる。当該成分を外添することにより、感光

体とクリーニングブレードとの間隙で当該成分からなる静止層が形成され、他の成分の粒子のスリヌケを防止し、特に第1成分、第2成分の固着に伴う複写画像上のBSを抑制することができる。また、当該成分がトナー間のスペーサとして機能し、転写性が向上する。さらには当該第3成分を後述の第4成分と組み合わせて用いることにより、第3成分を用いることなく第4成分を用いた場合に問題となるトナー初期帯電時の帯電量上昇を抑制し、また適度な感光体研磨を可能にする。

【0022】粒径が80nmより小さいと当該成分はクリーニングブレードと感光体との間隙で溜まりにくく、すり抜け易くなり、静止層が良好に形成され難い。粒径が1200nmより大きいと感光体を均一に研磨できなくなるため好ましくない。また、粒径1500nm以上の粒子の含有割合が20個数%より多いとクリーニングブレードに溜まって感光体に傷をつけやすくなり好ましくない。

【0023】第3成分は上記のような粒径を有する無機材料であれば特に制限されないが、感光体表面を研磨し得る程度の硬さを有することが好ましく、例えば、シリカ、チタニア、アミルナやチタン酸化合物、ケイ素酸化合物、ならびにそれらの焼結体等を用いることが好ましい。さらに第3成分は、弱正帯電性を有することが好ましい。弱正帯電性を有すると、本発明のトナーを負帯電性とし、2成分現像剤として用いた場合、トナーとキャリアとのスペーサ作用が向上し、また当該成分がキャリアへ移行して起こるキャリア劣化が抑制され、優れた帯電立ち上がり性が得られるためである。このように適度な硬さと弱正帯電性を有する粒子としてチタン酸ストロンチウム粒子が更に好適に用いられる。第3成分は公知のシランカップリング剤やシリコンオイルなどで疎水化処理して用いてもよい。

【0024】第3成分の添加量はトナー母粒子に対して0.4~3.5重量%、好ましくは0.5~3.0重量%、より好ましくは1.0~3.0重量%である。添加量が0.4重量%より少ないとブレード部での静止層形成が確保できない。添加量が3.5重量%より多いと研磨性が強くなりすぎ感光体寿命が低下する。

【0025】第4成分として体積平均粒径が1.5~12μm、好ましくは2~10μmの脂肪酸金属塩を用いる。当該成分を外添することにより感光体表面に潤滑性の皮膜を均一に付与して当該表面の固着を予防し、BSの発生を防止することができる(潤滑作用)。また、当該第4成分を上記の第3成分と組み合わせて用いることにより、第4成分を用いることなく第3成分を用いた場合に問題となる感光体表面の削りすぎを抑制し、適度な感光体研磨を可能にする。

【0026】粒径が1.5μmより小さいとトナーと共に紙上に移動し、感光体上で機能する量が著しく減少してしまう。粒径が12μmより大きいと粒子数が減少

し、潤滑効果が減少する。

【0027】第4成分は上記のような粒径を有する脂肪酸金属塩であれば特に制限されない。例えば、一般式： $C_nH_{2n+1}COOH$

(式中、nは12~18を示す)で表される脂肪酸と金属との塩が挙げられる。金属としては上記脂肪酸と塩を形成できる金属であれば特に制限されず、例えば、カルシウム、亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、リチウム等が挙げられる。好ましくはコスト、安全性およびフルカラープロセスにおけるシリコンゴムの弾性(硬度)低下の観点からカルシウムが好適である。

【0028】脂肪酸金属塩は耐熱性および潤滑性の観点から、融点が100~150℃程度のものが良く、例えば、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム等を用いることが好ましい。融点が100℃より低いとトナーの耐熱性が悪化し、高温環境での保管時に凝集してしまう。150℃より高いと潤滑作用が低減してしまう。ステアリン酸カルシウムとしては直接法で製造されたものと複分解法で製造されたものが知られているが、不純分の少ない直接法で得られたものを粉碎して粒度調整して用いることが好ましい。

【0029】第4成分の添加量はトナー母粒子に対して0.02~0.25重量%、好ましくは0.02~0.2重量%、より好ましくは0.02~0.1重量%である。添加量が0.02重量%より少ないと潤滑作用が確保できない。添加量が0.25重量%より多いと帯電立ち上がり性が著しく悪化し、カブリなどのノイズが発生する。

【0030】上記の第1成分~第4成分が外添されるトナー母粒子は少なくとも結着樹脂および着色剤からなり、必要に応じて離型剤、荷電制御剤等を含む。

【0031】結着樹脂としては電子写真の分野で公知のいかなる樹脂も使用でき、例えば、スチレン系の樹脂やアルキルアクリレート及びアルキルメタクリレート等のアクリル系樹脂、スチレンアクリル系共重合樹脂、ポリエステル系樹脂、シリコン系樹脂、オレフィン系樹脂、アミド系樹脂あるいはエポキシ系樹脂などが好適に用いられる。外添剤を多く含有し、BSの問題が発生しやすいフルカラー用樹脂としては、OHP透光性や重ね合わせ画像の色再現性を高めることを目的として、透光性が高く、溶融特性が低粘度でシャープメルト性の高い樹脂を用いることが好ましく、このような特性を有する結着樹脂としてポリエステル系樹脂が適している。

【0032】本発明においては、フルカラーベタ画像の折り曲げ定着性、定着強度、高温オフセット性、定着時のシャープメルト性、トナーの透光性、フルカラー画像形成時の混色性、トナーの耐熱性、定着性、及びフルカラー画像の光沢性の観点から、シアントナー、マゼンタトナー、イエロートナー等のフルカラー用樹脂として、数平均分子量(Mn)が3000

～6000、好ましくは3500～5500、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比Mw/Mnが2～6、好ましくは2.5～5.5、ガラス転移温度が50～70℃、好ましくは55～70℃及び軟化温度が90～110℃、好ましくは90～105℃である樹脂を使用することが望ましい。

【0033】結着樹脂のガラス転移点(T_g)は以下に従って測定された値を用いている。示差走査熱量計(DSC-200:セイコー電子社製)を用いて、リファレンスをアルミナとし、10mgの試料を昇温速度10℃/minの条件で20～120℃の間で測定し、メイン吸熱ピークのショルダー値をガラス転移点とする。また、結着樹脂の軟化点(T_m)は以下に従って測定された値を用いている。フローテスター(CFT-500:島津製作所社製)を用い、ダイスの細孔(径1mm、長さ1mm)、加圧20kg/cm²、昇温速度6℃/minの条件下で1cm³の試料を溶融流出させたときの流出開始点から流出終了点の高さ1/2に相当する温度を軟化点とする。

【0034】着色剤としては、公知の顔料及び染料が使用される。例えば、カーボンブラック、アニリンブルー、カルコイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、デュボンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロリド、銅フタロシアニン、マラカイトグリーンオキサレート、ランプブラック、ローズベンガル等が挙げられる。フルカラートナー用着色剤について、マゼンタトナー用着色剤としては、例えばC. I. ピグメント・レッド48:1、C. I. ピグメント・レッド122、C. I. ピグメント・レッド57:1、C. I. ピグメント・レッド184などを用いることができる。イエロートナー用着色剤としては、例えば、C. I. ピグメント・イエロー97、C. I. ピグメント・イエロー12、C. I. ピグメント・イエロー180、C. I. ピグメント・イエロー17、C. I. ピグメント・イエロー93、C. I. ソルベント・イエロー162などを用いることができる。シアントナー用着色剤としては、例えば、C. I. ピグメント・ブルー15:1、C. I. ピグメント・ブルー15:3等を用いることができる。

【0035】また、本発明のトナーを磁性トナーとして用いる場合は、上記着色剤の一部または全部を磁性体と置き換えればよい。このような磁性体としてはマグネタイト、フェライト、鉄粉、ニッケル等が挙げられる。

【0036】本発明のトナーには耐オフセット性等の特性を向上させるために離型剤を含有させてもよい。このような離型剤としては、例えば、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、カルナバワックス、ライスワックス、サゾールワックス、モンタン系エステルワックス、フィッシュアトロープワックス等を挙げることができる。このようにトナーにワックスを含有させる

場合は、その含有量を結着樹脂100重量部に対して0.5～5重量部とすることがフィルミング等の問題を生じることなく添加による効果を得る上で好ましい。

【0037】なお、耐オフセット性向上の観点からはポリプロピレンワックスを含有させることが好ましく、またスミア性(自動原稿送り時あるいは両面複写時に片面に既に画像が形成された用紙の紙送りの際にローラで画像が擦られて画像ににじみや汚れ等の画質低下を起こす現象)を向上させる観点からはポリエチレンワックスを含有させることが好ましい。上述した観点から特に好ましいポリプロピレンワックスは160℃における溶融粘度が50～300cps、軟化点が130～160℃および酸価が1～20KOHmg/gであるポリプロピレンワックスであり、また特に好ましいポリエチレンワックスは、160℃における溶融粘度が1000～8000cpsおよび軟化点が130～150℃であるポリエチレンワックスである。即ち、上記溶融粘度、軟化点および酸価を有するポリプロピレンワックスは上記結着樹脂に対する分散性が優れており、遊離ワックスによる問題を生じることなく耐オフセット性の向上を達成することができる。また、上記溶融粘度および軟化点を有するポリエチレンワックスも上記結着樹脂に対する分散性が優れており、遊離ワックスによる問題を生じることなく定着画像表面の摩擦係数を低減させてスミア性の向上を達成することができる。なお、ワックスの溶融粘度はブルックフィールド型粘度計により測定した。

【0038】荷電制御剤としては正帯電トナー用荷電制御剤としては、例えば、アジン化合物ニグロシンベースEX、ボントロンN-01、02、04、05、07、09、10、13(オリエント化学工業社製)、オイルブラック(中央合成化学社製)、第4級アンモニウム塩P-51、ポリアミン化合物P-52、スーダンチーフシュバルツBB(ソルベントブラック3:C. I. No. 26150)、フェットシュバルツHBN(C. I. No. 26150)、ブリリアントスピリッツシュバルツTN(ファルベンファブリケン・パイヤ社製)、さらに、アルコキシ化アミン、アルキルアミド、モリブデン酸キレート顔料、イミダゾール系化合物等が使用できる。

【0039】また、負帯電トナー用荷電制御剤としては、例えば、クロム錯塩型アゾ染料S-32、33、34、35、37、38、40(オリエント化学工業社製)、アイゼンスピロンブラックTRH、BHH(保土谷化学社製)、カヤセットブラックT-22、004(日本化薬社製)、銅フタロシアニン系染料S-39(オリエント化学工業社製)、サリチル酸のクロム錯塩E-81、82(オリエント化学工業社製)、亜鉛錯塩E-84(オリエント化学工業社製)、アルミニウム錯塩E-86(オリエント化学工業社製)、さらに、カリックスアレン系化合物等が使用できる。更にフルカラー

トナーに用いる負荷電制御剤としては、カラートナーの色調、透光性に悪影響を及ぼさない無色、白色あるいは淡色の荷電制御剤が使用可能であり、例えばサリチル酸誘導体の亜鉛やクロムの金属錯体、カリックスアレーン系化合物、有機ホウ素化合物、含フッ素4級アンモニウム塩系化合物等が好適に用いられる。上記サリチル酸金属錯体としては例えば特開昭53-127726号公報、特開昭62-145255号公報等に記載のものが、カリックスアレーン系化合物としては例えば特開平2-201378号公報等に記載のものが、有機ホウ素化合物としては例えば特開平2-221967号公報に記載のものが、有機ホウ素化合物としては例えば特開平3-1162号公報に記載のものが使用可能である。

【0040】トナー母粒子の製法としては、公知の製法を用いることができ、例えば、乾式での粉砕法、湿式での乳化重合、懸濁重合、乳化造粒法などが挙げられる。一般的に粉砕法の場合は不定形粒子、湿式法の場合は球形粒子を得ることができ、画像形成プロセスに適したトナー製法を用いれば良い。トナー母粒子の粒径は画質の観点から小粒径のものが好ましく、体積平均径4 μ mから10 μ m程度のものを好適に用いることができる。特に本発明においては、体積平均径6~8 μ mのトナー母粒子を用いることが好ましい。

【0041】上記トナー母粒子に前記の第1成分~第4成分を外添するに際しては、これらのトナー構成成分を均一に混合できれば、公知の外添方法を用いることが可能である。例えば、トナー母粒子に本発明で規定した上記4成分を一括して添加し、ヘンシェルミキサーなどを用いて混合すればよい。また、4つの成分を各成分ごとに分割して添加してもよいが、シリカ、特に第1成分として用いられる疎水性シリカを最後に添加して混合することが好ましい。帯電の立ち上がり性がより向上するためである。

【0042】本発明のトナーは、キャリアを使用しない*

<トナー母粒子の製造>

・ビスフェノール系ポリエステル樹脂
(T_g : 58 $^{\circ}$ C、 T_m : 100 $^{\circ}$ C)

・マゼンタ顔料 (C. I. ピグメントレッド184)

70重量部

30重量部

上記組成よりなる混合物を加圧ニーダーに仕込み混練し ※顔料マスターバッチを得た。

た。得られた混練物を冷却後フェザーミルにより粉砕し※40 【0046】

・上記ポリエステル樹脂

93重量部

・上記顔料マスターバッチ

10重量部

上記組成よりなる材料をヘンシェルミキサーで混合した後、混合物をベント二軸混練装置で混練した。得られた混練物を冷却した後、フェザーミルで粗粉砕、ジェットミルで微粉砕し、さらに分級することにより体積平均径8.5 μ mのマゼンタトナー母粒子を得た。トナーの粒径はコールターマルチサイザー2を用いて測定した。

【0047】<実施例及び比較例のトナーの製造>表1

*1成分現像剤、キャリアとともに使用する2成分現像剤いずれにおいても使用可能である。また、本発明のトナーは磁性あるいは非磁性いずれのトナーであってよい。

【0043】本発明のトナーとともに使用するキャリアとしては、公知のキャリアを使用することができ、例えば、鉄粉、フェライト等の磁性粒子よりなるキャリア、磁性粒子表面を樹脂等の被覆剤で被覆したコート型キャリア、あるいはバインダー樹脂中に磁性粒子を分散してなるバインダー型キャリア等いずれも使用可能である。このようなキャリアとしては体積平均粒径が20~60 μ m、好ましくは30~50 μ mのものが好適である。以下、実施例によって本発明を具体的に説明する。

【0044】

【実施例】<外添剤>第1成分として個数平均粒径が5nm、15nm、30nmまたは40nmのシリカ粒子をHMDS (ヘキサメチルジシラザン) にて疎水化処理したものをを用いた。疎水化度はそれぞれ上記の記載順に55%、60%、60%、60%であった。第2成分として個数平均粒径が20nm、30nm、50nm、100nmまたは150nmのチタニア粒子をイソブチルトリメトキシシランにて疎水化処理したものをを用いた。疎水化度はそれぞれ上記の記載順に50%、55%、55%、60%、60%であった。第3成分として個数平均粒径が50nm、70nm、100nm、200nm、1000nmまたは1500nmのチタニア粒子、ならびに個数平均粒径が300nmのチタン酸ストロンチウム粒子を用いた。粒径1500nm以上の粒子の含有割合はそれぞれ上記の記載順に0個数%、0個数%、0個数%、3個数%、10個数%、30個数%、5個数%であった。第4成分として体積平均粒径が1 μ m、2 μ m、5 μ m、10 μ mまたは15 μ mのステアリン酸カルシウム粒子を用いた。

【0045】

および表2に示すように各外添剤 (第1成分~第4成分) を上記トナー母粒子に添加し、ヘンシェルミキサーにより混合し、振動フルイ機にてふるいをかけ各トナーを得た。表に示す各外添剤の添加量 (重量%) はトナー母粒子に対する割合である。

【0048】

【表1】

	第1成分			第2成分			第3成分			第4成分		
	材料種	粒径 (nm)	添加量 (重量%)	材料種	粒径 (nm)	添加量 (重量%)	材料種	粒径 (nm)	添加量 (重量%)	材料種 **	粒径 (μm)	添加量 (重量%)
実施例 1	疎水性シリカ	5	1	疎水性チタニア	50	0.5	チタニア	200	1.5	Ca-Ste	5	0.1
実施例 2	疎水性シリカ	30	0.1	疎水性チタニア	50	0.5	チタニア	200	1.5	Ca-Ste	5	0.1
実施例 3	疎水性シリカ	15	0.5	疎水性チタニア	30	1	チタニア	200	1.5	Ca-Ste	5	0.1
実施例 4	疎水性シリカ	15	0.5	疎水性チタニア	100	0.1	チタニア	200	1.5	Ca-Ste	5	0.1
実施例 5	疎水性シリカ	15	0.5	疎水性チタニア	50	0.5	チタニア	100	3	Ca-Ste	5	0.1
実施例 6	疎水性シリカ	15	0.5	疎水性チタニア	50	0.5	チタニア	1000	0.5	Ca-Ste	5	0.1
実施例 7	疎水性シリカ	15	0.5	疎水性チタニア	50	0.5	チタニア	200	1.5	Ca-Ste	2	0.02
実施例 8	疎水性シリカ	15	0.5	疎水性チタニア	50	0.5	チタニア	200	1.5	Ca-Ste	10	0.2
実施例 9	疎水性シリカ	15	0.5	疎水性チタニア	50	0.5	チタスト*	300	1.5	Ca-Ste	5	0.1
実施例 10	疎水性シリカ	15	1.0	疎水性チタニア	50	1.0	チタスト*	300	3.0	Ca-Ste	5	0.2
比較例 1	疎水性シリカ	5	1	疎水性チタニア	50	0.5	なし			なし		
比較例 2	疎水性シリカ	30	0.1	疎水性チタニア	50	0.5	なし			なし		
比較例 3	疎水性シリカ	15	0.5	疎水性チタニア	30	1	なし			なし		
比較例 4	疎水性シリカ	15	0.5	疎水性チタニア	100	0.1	なし			なし		
比較例 5	疎水性シリカ	15	0.5	疎水性チタニア	50	0.5	チタニア	100	3	なし		
比較例 6	疎水性シリカ	15	0.5	疎水性チタニア	50	0.5	チタニア	1000	0.5	なし		
比較例 7	疎水性シリカ	15	0.5	疎水性チタニア	50	0.5	チタスト*	300	1.5	なし		
比較例 8	なし			疎水性チタニア	50	0.5	チタニア	200	1.5	Ca-Ste	5	0.1
比較例 9	なし			疎水性チタニア	30	1	チタニア	200	1.5	Ca-Ste	5	0.1
比較例 10	なし			疎水性チタニア	100	0.1	チタニア	200	1.5	Ca-Ste	5	0.1
比較例 11	疎水性シリカ	15	0.5	疎水性チタニア	50	0.5	なし			Ca-Ste	5	0.1
比較例 12	疎水性シリカ	15	0.5	疎水性チタニア	50	0.5	なし			Ca-Ste	2	0.02
比較例 13	疎水性シリカ	15	0.5	疎水性チタニア	50	0.5	なし			Ca-Ste	10	0.2

* Ca-Ste はステアリン酸カルシウムを示す。

* チタストはチタン酸ストロンチウムを示す。

【0049】

* * 【表2】

	第1成分			第2成分			第3成分			第4成分		
	材料種	粒径 (nm)	添加量 (重量%)	材料種	粒径 (nm)	添加量 (重量%)	材料種	粒径 (nm)	添加量 (重量%)	材料種 **	粒径 (μm)	添加量 (重量%)
実施例 11	疎水性シリカ	5	1.5	疎水性チタニア	50	0.5	チタニア	200	1.5	Ca-Ste	5	0.1
実施例 12	疎水性シリカ	15	0.5	疎水性チタニア	20	1.5	チタニア	200	1.5	Ca-Ste	5	0.1
実施例 13	疎水性シリカ	15	0.5	疎水性チタニア	150	0.05	チタニア	200	1.5	Ca-Ste	5	0.1
比較例 14	疎水性シリカ	15	0.5	疎水性チタニア	50	0.5	チタニア	50	4	Ca-Ste	5	0.1
比較例 15	疎水性シリカ	15	0.5	疎水性チタニア	50	0.5	チタニア	1500	0.3	Ca-Ste	5	0.1
比較例 16	疎水性シリカ	15	0.5	疎水性チタニア	50	0.5	チタニア	200	1.5	Ca-Ste	1	0.01
実施例 14	疎水性シリカ	40	1.5	疎水性チタニア	50	0.5	チタニア	200	1.5	Ca-Ste	5	0.1
実施例 15	疎水性シリカ	15	0.5	疎水性チタニア	20	0.05	チタニア	200	1.5	Ca-Ste	5	0.1
実施例 16	疎水性シリカ	15	0.5	疎水性チタニア	150	1.5	チタニア	200	1.5	Ca-Ste	5	0.1
比較例 17	疎水性シリカ	15	0.5	疎水性チタニア	50	0.5	チタニア	50	0.3	Ca-Ste	5	0.1
比較例 18	疎水性シリカ	15	0.5	疎水性チタニア	50	0.5	チタニア	1500	4	Ca-Ste	5	0.1
比較例 19	疎水性シリカ	15	0.5	疎水性チタニア	50	0.5	チタニア	200	1.5	Ca-Ste	1	0.3
比較例 20	疎水性シリカ	15	0.5	疎水性チタニア	60	0.5	チタニア	200	1.5	Ca-Ste	15	0.01
比較例 21	疎水性シリカ	15	0.5	なし			チタスト*	300	1.5	Ca-Ste	5	0.1
比較例 22	疎水性シリカ	15	0.5	疎水性チタニア	50	0.5	チタニア	70	1.5	Ca-Ste	5	0.1
比較例 23	疎水性シリカ	15	0.5	疎水性チタニア	50	0.5	チタニア	1500	1.5	Ca-Ste	5	0.1
比較例 24	疎水性シリカ	15	0.5	疎水性チタニア	50	0.5	チタニア	200	1.5	Ca-Ste	1	0.1
比較例 25	疎水性シリカ	15	0.5	疎水性チタニア	50	0.5	チタニア	200	1.5	Ca-Ste	15	0.1

* Ca-Ste はステアリン酸カルシウムを示す。

* チタストはチタン酸ストロンチウムを示す。

【0050】<2成分現像剤の製造>各実施例および比較例で得られたトナーを後述のキャリア1と、現像剤中のトナー濃度が6重量%となるように混合攪拌し、2成分現像剤を得た。

【0051】キャリア1

攪拌器、コンデンサー、温度計、窒素導入管、滴下装置 50

を備えた容器500mlのフラスコにメチルエチルケトン100重量部仕込んだ。窒素雰囲気下80℃で、メチルメタクリレート36、7重量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート5、1重量部、3-メタクリロキシプロピルトリス（トリメチルシロキシ）シラン58、2重量部および1、1'-アゾビス（シクロヘキサン-1

現像剤をフルカラー複写機（CF900：ミノルタ社製）にセットし、画像部と無地部の比が15%の原稿を用いて3万枚連続複写し、渦電流式膜厚測定器（PERMACOPE EC TYPE：FISCHER社製）により感光層の膜厚を測定し、感光体10万回転あたりの削れ量を算出して評価

	評価結果					
	BS	帯電立ち上がり性	PC研磨	キメ	環境安定性	カブリ
実施例 1	○	○	○	○	△	○
実施例 2	○	○	○	○	○	○
実施例 3	○	○	○	○	○	○
実施例 4	○	○	○	○	○	○
実施例 5	○	○	○	○	○	○
実施例 6	○	○	○	○	○	○
実施例 7	○	○	○	○	○	○
実施例 8	○	○	○	○	○	○
実施例 9	○	◎	○	○	○	○
実施例 10	○	◎	○	○	○	○
比較例 1	×	◎	△	○	○	○
比較例 2	×	◎	△	○	○	○
比較例 3	×	◎	△	○	○	○
比較例 4	×	◎	△	○	○	○
比較例 5	△	○	×研磨大	○	○	○
比較例 6	○	○	×研磨大	○	○	○
比較例 7	○	○	×研磨大	○	○	○
比較例 8	○	×低い	○	×	○	○
比較例 9	○	×低い	○	△	○	○
比較例 10	○	×低い	○	×	○	○
比較例 11	○	×Ch Up	×研磨小	○	○	△
比較例 12	○	△Ch Up	×研磨小	○	○	○
比較例 13	○	×Ch Up	×研磨小	○	○	△

【0059】

* * 【表4】

	評価結果					
	BS	帯電立ち上がり性	PC研磨	キメ	環境安定性	カブリ
実施例 11	○	○	○	○	△LL 上昇	○
実施例 12	○	○	○	○	○	○
実施例 13	○	○	○	○	×LL 上昇	○
比較例 14	×	○	×研磨大	○	○	○
比較例 15	△	○	×傷	○	○	○
比較例 16	×	○	○	○	○	○
実施例 14	○	○	○	○	△LL 上昇	△
実施例 15	○	○	○	○	△LL 上昇	○
実施例 16	○	○	○	○	○	×
比較例 17	×	○	○	○	○	○
比較例 18	○	○	×傷	○	○	○
比較例 19	○	×Ch Up	○	○	○	△
比較例 20	×	○	○	○	○	○
比較例 21	○	○	○	○	×LL 上昇	○
比較例 22	○	△	×研磨小	○	×HET 低すぎ	×
比較例 23	○	○	×傷	○	○	○
比較例 24	○	○	×研磨大	○	○	○
比較例 25	○	○	×研磨大	○	○	○

【0060】本明細書中、第1成分～第3成分の個数平均粒径はTEM観察の写真から算出された値を用いている。また、第4成分の体積平均粒径は光散乱式粒径分布測定器にて測定された値を用いている。

【0061】

【発明の効果】本発明により、固着や感光体磨耗が抑制

され、帯電立ち上がり性が向上するという優れた効果が得られる。また、本発明においては、第1成分および第2成分の個数平均粒径および添加量をさらに制御することにより環境安定性および耐久性も向上するという優れた効果が得られる。

フロントページの続き

(72)発明者 関口 良隆
大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号
大阪国際ビル ミノルタ株式会社内
(72)発明者 城戸 謙一
大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号
大阪国際ビル ミノルタ株式会社内
(72)発明者 新井 健
大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号
大阪国際ビル ミノルタ株式会社内

(72)発明者 青木 めぐみ
大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号
大阪国際ビル ミノルタ株式会社内
(72)発明者 佐野 哲夫
大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号
大阪国際ビル ミノルタ株式会社内
(72)発明者 玉置 順一
大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号
大阪国際ビル ミノルタ株式会社内

Fターム(参考) 2H005 AA08 CA25 CB07 CB08 CB13
EA05 EA07

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-100452

(43)Date of publication of application : 13.04.2001

(51)Int.Cl.

G03G 9/08

(21)Application number : 11-276350

(71)Applicant : MINOLTA CO LTD

(22)Date of filing : 29.09.1999

(72)Inventor : HAKI MASAYUKI
MIKURIYA YOSHIHIRO
SEKIGUCHI YOSHITAKA
KIDO KENICHI
ARAI TAKESHI
AOKI MEGUMI
SANO TETSUO
TAMAOKI JUNICHI

(54) ELECTROSTATIC LATENT IMAGE DEVELOPING TONER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrostatic latent image developing toner which suppresses sticking or wear of a photoreceptor and which has excellent electrification rising property.

SOLUTION: The electrostatic latent image developing toner is prepared by externally adding the following components to toner mother particles containing a binder resin and a coloring agent. The components are hydrophobic silica or hydrophobic titania having 5 to 40 nm number average particle size as a first component added by 0.05 to 2.00 wt.%, hydrophobic silica or hydrophobic titania having 20 to 160 nm number average particle size (the number average particle diameter is larger than that of the first component) as a second component added by 0.05 to 2.00 wt.%, inorganic particles having 80 to 1200 nm number average particle size (the number average particle diameter is larger than that of the second component) and containing particles of ≥ 1500 nm particle size by $\leq 20\%$ as a third component added by 0.4 to 3.5 wt.%, and fatty acid metal salts having 1.5 to 12 μm volume average particle diameter as a fourth component added by 0.02 to 0.25 wt.%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

12.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] a toner mother particle containing binding resin and a coloring agent — as the 1st component — a hydrophobic silica with a number mean particle diameter of 5–40nm or a hydrophobic titania — 0.05 – 2.00 % of the weight; — the 2nd component — carrying out — a hydrophobic silica with a number mean particle diameter of 20–160nm or a hydrophobic titania (however) number mean particle diameter — number mean particle diameter of the 1st component — being large — 0.05 – 2.00 % of the weight; — the 3rd component — carrying out — several content 20–piece rate [% or less] of a particle with a number mean particle diameter [of 80–1200nm], and a particle size of 1500nm or more — an inorganic particle It is the toner for electrostatic latent-image development which comes to ** a fatty-acid metal salt with a volume mean particle diameter of 1.5–12 micrometers 0.02 – 0.25 % of the weight; outside by using (however, for number mean particle diameter to be larger than number mean particle diameter of the 2nd component) as 0.4 – 3.5 % of the weight; and the 4th component.

[Claim 2] A toner for electrostatic latent-image development according to claim 1 whose addition number mean particle diameter of the 1st component is 10–30nm, and is 0.08 – 1.20 % of the weight and whose addition number mean particle diameter of the 2nd component is 30–100nm, and is 0.08 – 1.20 % of the weight.

[Claim 3] A toner for electrostatic latent-image development according to claim 1 or 2 whose inorganic particle as the 3rd component is strontium titanate.

[Claim 4] claims 1–3 whose fatty-acid metal salts as the 4th component are calcium stearate — a toner for electrostatic latent-image development given in either.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] This invention relates to the toner for electrostatic latent-image development.

[0002]

[Description of the Prior Art] *(ing) inorganic particles, such as a silica and a titania, outside is known widely that a desired fluidity should be given to the toner used with electrophotography. Especially in the recent years when the demand of digitization and high-definition-izing has become strong, much more diameter-ization of a granule is demanded from the toner, and in order to give a desired fluidity to such a diameter toner of a granule, a lot of plasticizers are needed. Moreover, that from which the inorganic particle of the diameter of a super-granule with a particle size [first / an average of] of about 10-50nm is generally *****ed) by the toner outside 1.0% or more with the full color toner with the above-mentioned severest demand is almost the case.

[0003] However, when the inorganic particle of the diameter of a super-granule was *(ed) outside so much to a toner in this way, in the cleaning process, the inorganic particle which separated from the toner passed through between a photo conductor and cleaning blades, it fixed on the photo conductor, and there was a problem that BS (black spot) occurred on a copy image. If an inorganic particle fixes on a photo conductor, a toner is accumulated around it, and on a copy image, in the non-image section, BS will serve as a noise and will appear.

[0004] In order to solve this problem, an inorganic particle with a comparatively big particle size is *(ed) outside, and the technology in which polishing removes the fixing object on the surface of a photo conductor is reported (JP,10-10772,A). However, with such technology, although generating of BS could be controlled, the wear on the surface of a photo conductor became remarkable, and the new problem that a photo conductor life fell had arisen.

[0005] Moreover, the technology of *(ing) a fatty-acid metal salt grain child outside is also reported from a viewpoint of the fixing prevention on the surface of a photo conductor (JP,9-297427,A). However, although generating of BS could be controlled even if it used such technology, the orientation for the amount of electrifications to rise at the time of initial electrification of a toner became strong, and the new problem that fogging occurred on an early copy image had arisen. Moreover, although the potential property of a photo conductor is stable by the surface always being ground and refreshing, if the amount of polishing decreases too much by a fatty-acid metal salt grain child's addition, a potential property will become unstable and the problem on which image repeatability gets worse will occur.

[0006] Moreover, generally in the toner, a remarkable change of the amount of toner electrifications arose under various environment, especially low-humidity/temperature environment, and the problem (environmental stability) that image concentration falls or fogging occurs, and the problem (endurance) that fogging occurs on a copy image at the time of a continuation copy even if it is under ** in a moderate temperature are also produced.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is made in view of the above-

mentioned situation, fixing and photo conductor wear are controlled, and it aims at offering the toner for electrostatic latent-image development excellent in electrification standup nature.
 [0008] This invention controls fixing and photo conductor wear, and aims at offering the toner for electrostatic latent-image development excellent in electrification standup nature, environmental stability, and endurance again.

[0009]

[Means for Solving the Problem] a toner mother particle in which this invention contains binding resin and a coloring agent — as the 1st component — a hydrophobic silica with a number mean particle diameter of 5–40nm or a hydrophobic titania — 0.05 – 2.00 % of the weight; — the 2nd component — carrying out — a hydrophobic silica with a number mean particle diameter of 20–160nm or a hydrophobic titania (however) number mean particle diameter — number mean particle diameter of the 1st component — being large — 0.05 – 2.00 % of the weight; — the 3rd component — carrying out — several content 20–piece rate [% or less] of a particle with a number mean particle diameter [of 80–1200nm], and a particle size of 1500nm or more — an inorganic particle It is related with a toner for electrostatic latent-image development which comes to ** a fatty-acid metal salt with a volume mean particle diameter of 1.5–12 micrometers 0.02 – 0.25 % of the weight; outside by using (however, for number mean particle diameter to be larger than number mean particle diameter of the 2nd component) as 0.4 – 3.5 % of the weight; and the 4th component.

[0010] An artificer of this invention etc. found out that the purpose of this invention could be attained by being the amount of specification and using a major-diameter inorganic particle (the 3rd component) and a fatty-acid metal salt grain child (the 4th component) with a hydrophobic silica and/or a hydrophobic titania of two kinds of specific particle size.

[0011]

[A mode of implementation of invention] A toner of this invention comes to ** a specific particle as the 1st component – the 4th component to a well-known toner mother particle outside. "Outside **" means adding in order to make the exterior exist in a toner mother particle obtained beforehand among this specification.

[0012] In this invention, number mean particle diameter uses more preferably 5–40nm of 10–30nm of 10–25nm hydrophobic silicas or hydrophobic titanias as the 1st component. A hydrophobic silica which has the above-mentioned particle size preferably is used. By *(ing) the component concerned outside, a desired fluidity can be given to a toner. If a toner does not have a desired fluidity, electrification standup nature will get worse, or in a copy image of the first stage and the last stage, a texture becomes coarse. If particle size is smaller than 5nm, the 1st component will be buried to a toner by stirring stress of a developer, and a fluidity will fall remarkably. If particle size is larger than 40nm, the fluid grant effect will fall remarkably.

[0013] If a hydrophobic silica and a hydrophobic titania which are used as the 1st component have the above-mentioned particle size and have hydrophobicity, they can use a well-known thing from the former. As a hydrophobic silica used as the 1st component, TS500 (product made from KYABOJIRU), R972, R974, R976 (product made from Japanese Aerosil), H2000, H2000/4M (Clariant, LTD. make), etc. are used suitably, for example. As a hydrophobic titania used as the 1st component, STT30A (Titan Kogyo K.K. make), MT-150 (TAYCA CORP. make), etc. are used suitably, for example. Furthermore, even if it uses what carried out hydrophobing processing of a desired silica or a desired titania of grain size by a well-known silane coupling agent, silicone oil, etc., it does not interfere.

[0014] As for whenever [hydrophobing / of the 1st component], it is preferably desirable that it is 60 – 70% 50% or more. If whenever [hydrophobing] is smaller than 50%, by some environmental variations, a remarkable change of a toner fluidity or the amount of toner electrifications will arise, and practical use will not be borne.

[0015] An addition of the 1st component is 0.1 – 1.0 % of the weight more preferably 0.08 to 1.20% of the weight 0.05 to 2.00% of the weight to a toner mother particle. If there are few additions than 0.05 % of the weight, sufficient fluidity cannot be given to a toner. On the other hand, if [than 2.00 % of the weight] more, when the 1st component which secedes from a toner will increase and it will use as a 2 component developer, a carrier is polluted and problems, such

as fogging and ****, occur in the durable last stage.

[0016] As the 2nd component, preferably, number mean particle diameter is 30–80nm more preferably, and uses 30–100nm of 20–160nm of larger hydrophobic silicas than number mean particle diameter or hydrophobic titanias of the 1st component. A hydrophobic titania which has the above-mentioned particle size more preferably is used. By *(ing) the component concerned outside, a desired fluidity can be easily given to a toner. If particle size is smaller than 20nm, the 2nd component will be buried to a toner by stirring stress of a developer, and a fluidity will fall remarkably. If particle size is larger than 160nm, the fluid grant effect will fall remarkably.

[0017] If a hydrophobic silica and a hydrophobic titania which are used as the 2nd component have the above-mentioned particle size and have hydrophobicity, they can use a well-known thing from the former. For example, what carried out hydrophobing processing can be used for a commercial titanium oxide particle as a hydrophobic titania used as the 2nd component. For example, STT series by Titan Kogyo K.K., TTO series by Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd., MT series by TAYCA CORP., etc. are marketed, and it is suitably used by carrying out hydrophobing processing of these particles by a well-known silane coupling agent, silicone oil, etc. As a hydrophobic silica used as the 2nd component, what carried out silane coupling processing is suitably used for RX50, #70, and #90, for example. Furthermore, even if it uses what carried out hydrophobing processing of the silica of a desired grain size by a well-known silane coupling agent, silicone oil, etc., it does not interfere.

[0018] As for whenever [hydrophobing / of the 2nd component], it is preferably desirable that it is 50 – 70% 40% or more. If whenever [hydrophobing] is smaller than 40%, by some environmental variations, a remarkable change of a toner fluidity or the amount of toner electrifications will arise, and practical use will not be borne.

[0019] An addition of the 2nd component is 0.1 – 1.0 % of the weight more preferably 0.08 to 1.20% of the weight 0.05 to 2.00% of the weight to a toner mother particle. If there are few additions than 0.05 % of the weight, sufficient fluidity cannot be given to a toner. On the other hand, a carrier is polluted, when the 1st component which secedes from a toner will increase and it will use as a 2 component developer, if [than 2.00 % of the weight] more.

[0020] In this invention preferably number mean particle diameter of the 1st component 10–30nm 10–25nm, An addition is preferably made into 0.1 – 1.0 % of the weight 0.08 to 1.20% of the weight to a toner mother particle. Environmental stability and endurance of a toner can also be raised to 30–80nm by making 30–100nm of additions into 0.1 – 1.0 % of the weight for number mean particle diameter of the 2nd component preferably 0.08 to 1.20% of the weight to a toner mother particle. That is, electrification standup nature not only improves, but fixing and photo conductor wear are controlled and environmental stability and endurance improve. If environmental stability improves, even if it copies under various environment, especially low-humidity/temperature environment, the amount of toner electrifications seldom changes, but can avoid a fall of image concentration, and generating of fogging. If endurance improves, even if it carries out a continuation copy, it will be hard to generate fogging on a copy image.

[0021] 100–800nm and a content rate of a particle beyond particle-size 1500nm use [number mean particle diameter] preferably 80–1000nm of 80–1200nm of inorganic larger particles which are several 10% or less preferably than number mean particle diameter of the 2nd component several 20% or less as the 3rd component. By *(ing) the component concerned outside, a quiescence layer which consists of the component concerned in a gap of a photo conductor and a cleaning blade can be formed, SURINKE of a particle of other components can be prevented, and BS on a copy image accompanying fixing of the 1st component and the 2nd component can be controlled especially. Moreover, the component concerned functions as a spacer between toners, and imprint nature improves. By furthermore using the 3rd component concerned combining the 4th below-mentioned component, when the 4th component is used without using the 3rd component, the amount rise of electrifications at the time of initial electrification of a toner which poses a problem is controlled, and moderate photo conductor polishing is enabled.

[0022] If particle size is smaller than 80nm, the component concerned cannot collect easily in a gap of a cleaning blade and a photo conductor, it will become easy to pass it through, and a quiescence layer will be hard to be formed good. Since it becomes impossible to grind a photo

conductor to homogeneity when particle size is larger than 1200nm, it is not desirable. Moreover, it becomes [collect on a cleaning blade and] easy to give a blemish to a photo conductor and is not desirable if there are more content rates of a particle with a particle size of 1500nm or more than several 20%.

[0023] Although it will not be restricted especially if the 3rd component is an inorganic material which has the above particle size, it is desirable to have hardness of a degree which can grind the photo conductor surface, for example, it is desirable to use a silica, a titania, a friend Luna and a titanate-acid compound, silicon acid compounds, those sintered compacts, etc. As for the 3rd component, it is still more desirable to have weak positive electrification nature. When it had weak positive electrification nature, and a toner of this invention is made into negative electrification nature and used as a 2 component developer, it is because electrification standup nature which whose spacer operation with a toner and a carrier improved, and carrier deterioration to which the component concerned shifts to a carrier and happens was controlled, and was excellent is obtained. Thus, a strontium titanate particle is used still more suitably as a particle which has moderate hardness and weak positive electrification nature. By a well-known silane coupling agent, silicone oil, etc., the 3rd component may carry out hydrophobing processing and may be used.

[0024] An addition of the 3rd component is 1.0 – 3.0% of the weight more preferably 0.5 to 3.0% of the weight 0.4 to 3.5% of the weight to a toner mother particle. If there are few additions than 0.4 % of the weight, quiescence stratification in the blade section is not securable. If there are more additions than 3.5 % of the weight, polishing nature will become strong too much and a photo conductor life will fall.

[0025] Volume mean particle diameter uses preferably 1.5–12 micrometers of 2–10–micrometer fatty-acid metal salts as the 4th component. By *(ing) the component concerned outside, a lubricative coat can be given to homogeneity on the photo conductor surface, fixing of the surface concerned can be prevented, and generating of BS can be prevented (lubrication action). Moreover, by using the 4th component concerned combining the 3rd above-mentioned component, when the 3rd component is used without using the 4th component, past [on the surface of a photo conductor which poses a problem / shaving] is controlled, and moderate photo conductor polishing is enabled.

[0026] If particle size is smaller than 1.5 micrometers, it will move in the paper with a toner, and an amount which functions on a photo conductor will decrease remarkably. The number of grain children with a larger particle size than 12 micrometers decreases, and the lubrication effect decreases.

[0027] Especially if the 4th component is a fatty-acid metal salt which has the above particle size, it will not be restricted. For example, general formula;
A salt of a fatty acid and a metal which are expressed with $C_nH_{2n+1}COOH$ (n shows 12–18 among a formula) is mentioned. Especially if it is the metal which can form the above-mentioned fatty acid and a salt as a metal, it will not be restricted, for example, calcium, zinc, magnesium, aluminum, a lithium, etc. are mentioned. A viewpoint of an elastic (degree of hardness) fall of silicone rubber in a full color process to cost, safety, and calcium are preferably suitable.

[0028] As for a fatty-acid metal salt, it is desirable that that whose melting point is about 100–150 degrees C is good, for example, uses calcium stearate, zinc stearate, magnesium stearate, etc. from a heat-resistant and lubricative viewpoint. If the melting point is lower than 100 degrees C, the thermal resistance of a toner will get worse, and it will condense at the time of storage by hot environments. If higher than 150 degrees C, a lubrication action will decrease. Although what was manufactured by direct method as calcium stearate, and a thing manufactured by double decomposition method are known, it is desirable to grind and carry out grain refining of what was obtained by direct method with few impure parts, and to use it.

[0029] An addition of the 4th component is 0.02 – 0.1 % of the weight more preferably 0.02 to 0.2% of the weight 0.02 to 0.25% of the weight to a toner mother particle. A lubrication action is not securable if there are few additions than 0.02 % of the weight. If there are more additions than 0.25 % of the weight, electrification standup nature will get worse remarkably and noises, such as fogging, will occur.

[0030] A toner mother particle by which the 1st above-mentioned component – the 4th component are ~~**~~(ed) outside consists of binding resin and a coloring agent at least, and contains a release agent, an electric charge control agent, etc. if needed.

[0031] any resin well-known in a field of electrophotography as binding resin can be used, and acrylic resin, such as resin, and alkyl acrylate, alkyl methacrylate, styrene acrylic copolymerization resin, polyester system resin, silicon system resin, olefin system resin, amide system resin, or epoxy system resin of a styrene system etc. is used suitably, for example. Many external additives are contained, as resin for full color toners which a problem of BS tends to generate, transparency is high for the purpose of raising OHP translucency and the color reproduction nature of a superposition image, it is desirable that a melting property uses high resin of the Sharp melt nature by hypoviscosity, and polyester system resin is suitable as binding resin which has such a property.

[0032] In this invention The bending fixable of a full color solid image, fixing reinforcement, Elevated-temperature offset nature, the Sharp melt nature at the time of fixing, the translucency of a toner, color mixture nature at the time of full color image formation, As binding resin used for full color toners, such as a cyanogen toner, a Magenta toner, and a yellow toner, from a viewpoint of a full color image heat-resistant [of a toner], fixable, and glossy number average molecular weight (M_n) ~~— 3000–6000 —~~ desirable ~~— a ratio of 3500–5500, weight average~~ molecular weight (M_w), and number average molecular weight (M_n) — M_w/M_n — 2–6 — 2.5–5.5, and glass transition temperature 50–70 degrees C preferably It is desirable for 55–70 degrees C and softening temperature to use preferably 90–110 degrees C of resin which is 90–105 degrees C preferably.

[0033] A glass transition point (T_g) of binding resin uses a value measured according to the following. Using a differential scanning calorimeter (DSC-200: SEIKO electronic company make), a reference is used as an alumina, and a 10mg sample is measured among 20–120 degrees C on condition that a programming rate of 10 degrees C / min, and let a shoulder value of the Maine endothermic peak be a glass transition point. Moreover, softening temperature (T_m) of binding resin uses a value measured according to the following. Let temperature which is equivalent to the height 1/2 of a point ending [outflow] from an outflow start point when carrying out the melting outflow of the sample of 3 1cm under conditions of pore (a path of 1mm, a length of 1mm) of a dice, 20kg/cm² of pressurization, and a programming rate of 6 degrees C / min be softening temperature using a flow tester (CFT-500: Shimadzu Corp. make).

[0034] As a coloring agent, a well-known pigment and a well-known color are used. For example, carbon black, aniline blue, cull coil blue, chrome yellow, ultra marine blue, E. I. du Pont de Nemours oil red, quinoline yellow, methylene-blue chloride, a copper phthalocyanine, the Malachite Green OKISA rate, lamp black, a rose bengal, etc. are mentioned. About a coloring agent for full color toners, the C.I. pigment red 48:1, the C.I. pigment red 122, the C.I. pigment red 57:1, the C.I. pigment red 184, etc. can be used as a coloring agent for Magenta toners, for example. As a coloring agent for yellow toners, the C.I. pigment yellow 97, the C.I. pigment yellow 12, the C.I. pigment yellow 180, the C.I. pigment yellow 17, the C.I. pigment yellow 93, the C.I. solvent yellow 162, etc. can be used, for example. As a coloring agent for cyanogen toners, the C.I. pigment blue 15:1 and C.I. pigment blue 15:3 grade can be used, for example.

[0035] Moreover, what is necessary is just to replace some or all of the above-mentioned coloring agent with the magnetic substance, when using a toner of this invention as a magnetic toner. Magnetite, a ferrite, iron powder, nickel, etc. are mentioned as such the magnetic substance.

[0036] A release agent may be made to contain in order to raise properties, such as offset-proof nature, to a toner of this invention. As such a release agent, polyethylene wax, a polypropylene wax, carnauba wax, a rice wax, a SAZORU wax, a montan ester wax, the Fischer Tropsch wax, etc. can be mentioned, for example. Thus, it is desirable when making a toner contain a wax, and acquiring an effect by addition, without making the content into 0.5 – 5 weight section to the binding resin 100 weight section producing problems, such as filming.

[0037] In addition, it is desirable to make a polypropylene wax contain from a viewpoint on an offset-proof disposition, and it is desirable to make polyethylene wax contain from a viewpoint

which raises smear nature (phenomenon of an image being ground against a roller and causing an image quality fall of a blot, dirt, etc. in an image in case it is the paper feed of a form with which an image was already formed in one side at the time of automatic manuscript delivery or a double-sided copy). Melt viscosity [in / in a polypropylene wax especially desirable from a viewpoint mentioned above / 160 degrees C] is the polyethylene wax 1000-8000cps and whose softening temperature it is the polypropylene wax 130-160 degrees C and whose acid number 50-300cps and softening temperature are 1 - 20 KOHmg/g, and melt viscosity [in / in especially desirable polyethylene wax / 160 degrees C] is 130-150 degrees C. That is, a polypropylene wax which has the above-mentioned melt viscosity, softening temperature, and the acid number is excellent in dispersibility over the above-mentioned binding resin, and it can attain improvement in offset-proof nature, without producing a problem by isolation wax. Moreover, polyethylene wax which has the above-mentioned melt viscosity and softening temperature is also excellent in dispersibility over the above-mentioned binding resin, without producing a problem by isolation wax, coefficient of friction of the fixing image surface can be reduced, and improvement in smear nature can be attained. In addition, melt viscosity of a wax was measured with the Brookfield mold viscometer.

[0038] As an electric charge control agent, as an electric charge control agent for positive electrification toners. For example, the azine compound Nigrosine base EX, BONTORON N-01, 02, 04, 05, 07, 09, 10, 13 (the ORIENT chemical-industry company make), Oil black (central synthetic chemistry company make), quarternary ammonium salt P-51, the polyamine compound P-52, SUDANCHIFU Schwartz BB (solvent black 3:C.I.No.26150) FETTO Schwartz HBN (C. I.No.26150) and brilliant spirits Schwartz TN (FARUBENFABURIKEN buyer company make) — an alkoxy ** amine, alkylamide, a molybdc-acid chelate pigment, an imidazole system compound, etc. can be used further.

[0039] Moreover, chromium complex salt mold azo dye S-32, 33, 34, 35, 37, 38, 40 (the ORIENT chemical-industry company make), as an electric charge control agent for negative electrification toners, for example The eye ZENSU pyrone blacks TRH and BHH (the Hodogaya chemistry company make), the kaya set black T-22,004 (Nippon Kayaku Co., Ltd. make), chromium complex salt E- of the copper-phthalocyanine system color S-39 (the ORIENT chemical-industry company make) and a salicylic acid — 81 and 82 (the ORIENT chemical-industry company make) — the zinc complex salt E-84 (the ORIENT chemical-industry company make) and the aluminum complex salt E-86 (the ORIENT chemical-industry company make) — a calyx allene system compound etc. can be used further. Furthermore, as a negative electric charge control agent used for a full color toner, an electric charge control agent of colorlessness which does not have a bad influence on a color tone of a color toner and translucency, white, or light color is usable, for example, zinc of salicylic acid derivatives, a metal complex of chromium, a carixarene system compound, an organic boron compound, a fluorine-containing quarternary-ammonium-salt system compound, etc. are used suitably. As the above-mentioned salicylic-acid metal complex, a thing with a thing given [as an organic boron compound] in JP,3-1162,A with a thing given [as an organic boron compound] in JP,2-221967,A with a thing [given in JP,53-127726,A, JP,62-145255,A, etc.] given [as a carixarene system compound] in JP,2-201378,A etc. is usable.

[0040] A well-known process can be used as a process of a toner mother particle, for example, a method of grinding dry type, a wet emulsion polymerization, a suspension polymerization, an emulsification granulation method, etc. are mentioned. Generally, in the case of an indeterminate form particle and a wet method, in the case of the grinding method, a globular form particle can be obtained, and it should just use a toner process suitable for an image formation process. Particle size of a toner mother particle has a desirable thing of a viewpoint of image quality to a diameter of a granule, and an about 10-micrometer thing can be suitably used from volume mean diameter particle size of 4 micrometers. In especially this invention, it is desirable to use a toner mother particle with a volume mean particle diameter of 6-8 micrometers.

[0041] If it faces ** (ing) the 1st aforementioned component - the 4th component outside to the above-mentioned toner mother particle and these toner constituents can be mixed to homogeneity, it is possible to use well-known outside *****. For example, what is necessary is

to add collectively the four above-mentioned component specified to a toner mother particle by this invention, and just to mix using a Henschel mixer etc. Moreover, although four components may be divided for every component and you may add, it is desirable to add a silica and a hydrophobic silica especially used as the 1st component at the end, and to mix. It is for the standup nature of electrification to improve more.

[0042] 1 component developer with which a carrier is not used for a toner of this invention, and 2 component developer used with a carrier — also in any, it is usable. moreover, a toner of this invention — magnetism or nonmagnetic — you may be which toner.

[0043] All of a carrier which can use a well-known carrier as a carrier used with a toner of this invention, for example, consists of magnetic particles, such as iron powder and a ferrite, a coat mold carrier which covered the magnetic particle surface with coating, such as resin, or a binder mold carrier which comes to distribute a magnetic particle in binder resin are usable. As such a carrier, 20–60 micrometers of volume mean particle diameter are preferably suitable for a 30–50-micrometer thing. Hereafter, an example explains this invention concretely.

[0044]

[Example] What carried out hydrophobing processing of the silica particle whose number mean particle diameter is 5nm, 15nm, 30nm, or 40nm as the 1st component of a <external additive> in HMDS (hexamethyldisilazane) was used. Whenever [hydrophobing] were 55%, 60%, 60%, and 60% in order of the above-mentioned publication, respectively. What carried out hydrophobing processing of the titania particle whose number mean particle diameter is 20nm, 30nm, 50nm, 100nm, or 150nm as the 2nd component in isobutyl trimethoxysilane was used. Whenever [hydrophobing] were 50%, 55%, 55%, 60%, and 60% in order of the above-mentioned publication, respectively. The titania particle whose number mean particle diameter is 50nm, 70nm, 100nm, 200nm, 1000nm, or 1500nm as the 3rd component, and the strontium titanate particle whose number mean particle diameter is 300nm were used. The content percentages of a particle with a particle size of 1500nm or more were several 0%, several 0%, several 0%, several 3%, several 10%, several 30%, and several 5% in order of the above-mentioned publication, respectively. The calcium stearate particle whose volume mean particle diameter is 1 micrometer, 2 micrometers, 5 micrometers, 10 micrometers, or 15 micrometers as the 4th component was used.

[0045]

<Manufacture of a toner mother particle>, and bisphenol system polyester resin 70 weight sections (Tg:58 degree C, Tm:100 degree C)

– Magenta pigment (C. I. pigment red 184) The mixture which consists of the 30 weight sections above-mentioned presentation was taught to the pressurized kneader, and was kneaded. The feather mill after cooling ground the obtained kneading object, and the pigment masterbatch was obtained.

[0046]

– The above-mentioned polyester resin 93 weight sections and the above-mentioned pigment masterbatch After mixing the material which consists of the 10 weight sections above-mentioned presentation with a Henschel mixer, mixture was kneaded with vent 2 shaft kneading equipment. After cooling the obtained kneading object, it pulverized with coarse grinding and a jet mill with the feather mill, and the Magenta toner mother particle with a volume mean particle diameter of 8.5 micrometers was obtained by classifying further. The particle size of a toner was measured using the coal tar multi-sizer 2.

[0047] As shown in the <manufacture of toner of example and example of comparison> table 1, and a table 2, each external additive (the 1st component – the 4th component) was added to the above-mentioned toner mother particle, and it mixed with the Henschel mixer, the sieve was covered with the vibrating screen machine, and each toner was obtained. The addition (% of the weight) of each external additive shown in a table is a rate to a toner mother particle.

[0048]

[A table 1]

	第1成分			第2成分			第3成分			第4成分		
	材料種	粒径 (nm)	添加量 (重量%)	材料種	粒径 (nm)	添加量 (重量%)	材料種	粒径 (nm)	添加量 (重量%)	材料種 **	粒径 (μ m)	添加量 (重量%)
実施例 1	疎水性シリカ	5	1	疎水性チタニア	50	0.5	チタニア	200	1.5	Ca-Ste	5	0.1
実施例 2	疎水性シリカ	30	0.1	疎水性チタニア	50	0.5	チタニア	200	1.5	Ca-Ste	5	0.1
実施例 3	疎水性シリカ	15	0.5	疎水性チタニア	30	1	チタニア	200	1.5	Ca-Ste	5	0.1
実施例 4	疎水性シリカ	15	0.5	疎水性チタニア	100	0.1	チタニア	200	1.5	Ca-Ste	5	0.1
実施例 5	疎水性シリカ	15	0.5	疎水性チタニア	50	0.5	チタニア	100	3	Ca-Ste	5	0.1
実施例 6	疎水性シリカ	15	0.5	疎水性チタニア	50	0.5	チタニア	1000	0.5	Ca-Ste	5	0.1
実施例 7	疎水性シリカ	15	0.5	疎水性チタニア	50	0.5	チタニア	200	1.5	Ca-Ste	2	0.02
実施例 8	疎水性シリカ	15	0.5	疎水性チタニア	50	0.5	チタニア	200	1.5	Ca-Ste	10	0.2
実施例 9	疎水性シリカ	15	0.5	疎水性チタニア	50	0.5	チタスト*	300	1.5	Ca-Ste	5	0.1
実施例 10	疎水性シリカ	15	1.0	疎水性チタニア	50	1.0	チタスト*	300	3.0	Ca-Ste	5	0.2
比較例 1	疎水性シリカ	5	1	疎水性チタニア	50	0.5	なし			なし		
比較例 2	疎水性シリカ	30	0.1	疎水性チタニア	50	0.5	なし			なし		
比較例 3	疎水性シリカ	15	0.5	疎水性チタニア	30	1	なし			なし		
比較例 4	疎水性シリカ	15	0.5	疎水性チタニア	100	0.1	なし			なし		
比較例 5	疎水性シリカ	15	0.5	疎水性チタニア	50	0.5	チタニア	100	3	なし		
比較例 6	疎水性シリカ	15	0.5	疎水性チタニア	50	0.5	チタニア	1000	0.5	なし		
比較例 7	疎水性シリカ	15	0.5	疎水性チタニア	50	0.5	チタスト*	300	1.5	なし		
比較例 8	なし			疎水性チタニア	50	0.5	チタニア	200	1.5	Ca-Ste	5	0.1
比較例 9	なし			疎水性チタニア	30	1	チタニア	200	1.5	Ca-Ste	5	0.1
比較例 10	なし			疎水性チタニア	100	0.1	チタニア	200	1.5	Ca-Ste	6	0.1
比較例 11	疎水性シリカ	15	0.5	疎水性チタニア	50	0.5	なし			Ca-Ste	5	0.1
比較例 12	疎水性シリカ	15	0.5	疎水性チタニア	50	0.5	なし			Ca-Ste	2	0.02
比較例 13	疎水性シリカ	15	0.5	疎水性チタニア	50	0.5	なし			Ca-Ste	10	0.2

* **Ca-Ste はステアリン酸カルシウムを示す。

*チタストはチタン酸ストロンチウムを示す。

[0049]

[A table 2]

	第1成分			第2成分			第3成分			第4成分		
	材料種	粒径 (nm)	添加量 (重量%)	材料種	粒径 (nm)	添加量 (重量%)	材料種	粒径 (nm)	添加量 (重量%)	材料種 **	粒径 (μ m)	添加量 (重量%)
実施例 11	疎水性シリカ	5	1.5	疎水性チタニア	50	0.5	チタニア	200	1.5	Ca-Ste	5	0.1
実施例 12	疎水性シリカ	15	0.5	疎水性チタニア	20	1.5	チタニア	200	1.5	Ca-Ste	5	0.1
実施例 13	疎水性シリカ	15	0.5	疎水性チタニア	150	0.05	チタニア	200	1.5	Ca-Ste	5	0.1
比較例 14	疎水性シリカ	15	0.5	疎水性チタニア	50	0.5	チタニア	50	4	Ca-Ste	5	0.1
比較例 15	疎水性シリカ	15	0.5	疎水性チタニア	50	0.5	チタニア	1500	0.3	Ca-Ste	5	0.1
比較例 16	疎水性シリカ	15	0.5	疎水性チタニア	50	0.5	チタニア	200	1.5	Ca-Ste	1	0.01
実施例 14	疎水性シリカ	40	1.5	疎水性チタニア	50	0.5	チタニア	200	1.5	Ca-Ste	5	0.1
実施例 15	疎水性シリカ	15	0.5	疎水性チタニア	20	0.05	チタニア	200	1.5	Ca-Ste	5	0.1
実施例 16	疎水性シリカ	15	0.5	疎水性チタニア	150	1.5	チタニア	200	1.5	Ca-Ste	5	0.1
比較例 17	疎水性シリカ	15	0.5	疎水性チタニア	50	0.5	チタニア	50	0.3	Ca-Ste	5	0.1
比較例 18	疎水性シリカ	15	0.5	疎水性チタニア	50	0.5	チタニア	1500	4	Ca-Ste	5	0.1
比較例 19	疎水性シリカ	15	0.5	疎水性チタニア	50	0.5	チタニア	200	1.5	Ca-Ste	1	0.3
比較例 20	疎水性シリカ	15	0.5	疎水性チタニア	60	0.6	チタニア	200	1.5	Ca-Ste	15	0.01
比較例 21	疎水性シリカ	15	0.5	なし			チタスト*	300	1.5	Ca-Ste	5	0.1
比較例 22	疎水性シリカ	15	0.5	疎水性チタニア	50	0.5	チタニア	70	1.5	Ca-Ste	5	0.1
比較例 23	疎水性シリカ	15	0.5	疎水性チタニア	50	0.5	チタニア	1500	1.5	Ca-Ste	5	0.1
比較例 24	疎水性シリカ	15	0.5	疎水性チタニア	50	0.5	チタニア	200	1.5	Ca-Ste	1	0.1
比較例 25	疎水性シリカ	15	0.5	疎水性チタニア	50	0.5	チタニア	200	1.5	Ca-Ste	15	0.1

* **Ca-Ste はステアリン酸カルシウムを示す。

*チタストはチタン酸ストロンチウムを示す。

[0050] Mixed stirring of the toner obtained in <manufacture of 2 component developer> each example and the example of a comparison was carried out so that the below-mentioned carrier 1 and the toner concentration in a developer might become 6 % of the weight, and 2 component developer was obtained.

[0051] It is 100 weight ***** about a methyl ethyl ketone at the flask of 500ml of containers

equipped with carrier 1 stirrer, a capacitor, a thermometer, a nitrogen installation pipe, and dropping equipment. Under nitrogen-gas-atmosphere mind, at 80 degrees C, the solution which was made to dissolve the methyl methacrylate 36.7 weight section, 2-hydroxyethyl methacrylate 5.1 weight section, 3-methacryloxypropyl tris (trimethylsiloxy) silane 58.2 weight section and 1, and 1'-azobis (cyclohexane-1-carbonitrile) 1 weight section in the methyl-ethyl-ketone 100 weight section, and was obtained was dropped into the rear-spring-supporter reactor in 2 hours, and was ripened for 5 hours. after adjusting isophorone diisocyanate / trimethylol propane adduct (IPDI/TMP system: NCO%=6.1%) as a cross linking agent to the obtained resin so that the OH/NCO mole fraction may become 1/1 — a methyl ethyl ketone — diluting — a fixed ratio — the coat resin solution which is 3 % of the weight was prepared. Using the baking ferrite powder F-300 (volume mean particle diameter: micrometers [50], Powdertech make) as core material, the above-mentioned coat resin solution was applied and dried with Spira Cota (Okada elaborate company make) so that the amount of covering resin to core material might become 1.5% of the weight. In hot blast circuit system oven, at 160 degrees C, the obtained carrier was left for 1 hour and calcinated. The ferrite powder bulk after cooling was cracked using the sieve shaker which attached 106 micrometers of openings, and a 75-micrometer screen mesh, and the resin covering carrier 1 was obtained.

[0052] The developer obtained in <evaluation> each example and the example of a comparison was evaluated according to the following methods about each evaluation criteria.

BS developer was set to the full colour copying machine (CF900: Minolta Co., Ltd. make), the image section carried out the 30,000-sheet continuation copy using 15% of manuscript, and the black spot on an image (BS) was evaluated by carrying out visual observation.

O : BS was not generated.;

** : BS had occurred a little.;

x : Much BS had occurred.

[0053] Pori Bin of 50 cc of electrification action standups — a toner — TC ratio — it taught so that it might become 6%, and the amount of electrifications for roll mill stirring 5 minutes, 100 minutes, and 600 minutes was measured by ISU PERT, and rate A (%) to the amount of electrifications of the 100-minute value of the amount of electrifications of a 5-minute value and rate B (%) to the 600-minute value of a 100-minute value estimated.

O : — A; 100% or more, less than [more than more than B; 100% O: A; 80% 100%], and more than B; 100% ** : — it is less than 100% and A; 80% or more, less than [less than x: A; 80%], or less than B; 80% — to "x" and "**", the cause (low; — the amount of Ch Up; electrifications with the low amount of electrifications is high) was written together.

[0054] The photo conductor polishing developer was set to the full colour copying machine (CF900: Minolta Co., Ltd. make), the ratio of the image section and the solid color section carried out the 30,000-sheet continuation copy using 15% of manuscript, the thickness of a sensitization layer was measured with the eddy current type thickness measurement vessel (product made from PERMASCOPE EC TYPE; FISCHER), per photo conductor 100,000 rotation could be deleted, and the amount was computed and evaluated. if can delete, it can delete too much if an amount is larger than 4 micrometers, and endurance ability cannot be secured and it is smaller than 2 micrometers — the amount of polishing — it is too few to maintain the photo conductor engine performance Moreover, the photo conductor surface after a continuation copy was observed by viewing, and it evaluated to coincidence also about the blemish.

O : it can delete, an amount is 2-4 micrometers, and the blemish was not produced.;

x : It could delete and; or the blemish which an amount is less than 2 micrometers, or was over 4 micrometers had arisen.

In addition, to "x", the cause (polishing smallness and polishing stride are a blemish) was written together.

[0055] Initial image quality (texture)

The developer was set to the full colour copying machine (CF900: Minolta Co., Ltd. make), the ratio of the image section and the solid color section copied using 15% of manuscript, and the texture on an initial image was evaluated by carrying out visual observation. It is thought that a texture is fine in a fluidity being enough, and a texture becomes it coarse that a fluidity is

inadequate.

O : the texture was fine and the image was fully beautiful.;

x: The texture was coarse and the ill-behaved ** and practical use top problem had an image.

[0056] The environmental stability developer was set to the full colour copying machine (CF900: Minolta Co., Ltd. make), the image section carried out the 1000-sheet continuation copy using 15% of manuscript under 15 degrees C / 20% (L/L) and 35 degrees C / 80% (H/H) of each environment, and fogging on image concentration and an image was evaluated by carrying out visual observation. If image concentration will fall if the amount of toner electrifications rises too much, and the amount of toner electrifications falls too much, it will be thought that fogging occurs on an image.

O a fall and fogging of image concentration —; which produced neither

** : Although a fall and/or fogging of image concentration arise a little, it is satisfactory practically.;

x: A fall and/or fogging of image concentration arose.

In addition, to “**” and “x”, the amount change of electrifications (a rise or fall) considered to be the environment (L/L or H/H) used as a problem and the cause was written together.

[0057] The developer was set to the full colour copying machine (CF900: Minolta Co., Ltd. make) in the fogging NN environment, the image section carried out the 30,000-sheet continuation copy using 15% of manuscript, and fogging on an image was evaluated by carrying out visual observation.

O : fogging was not generated.;

** : Fogging had occurred a little.;

x: Much fogging had occurred.

[0058] An evaluation result is shown in a table.

[A table 3]

	評価結果					
	BS	帯電立ち上がり性	PC研磨	キメ	環境安定性	カブリ
実施例 1	○	○	○	○	△	○
実施例 2	○	○	○	○	○	○
実施例 3	○	○	○	○	○	○
実施例 4	○	○	○	○	○	○
実施例 5	○	○	○	○	○	○
実施例 6	○	○	○	○	○	○
実施例 7	○	○	○	○	○	○
実施例 8	○	○	○	○	○	○
実施例 9	○	◎	○	○	○	○
実施例 10	○	◎	○	○	○	○
比較例 1	×	◎	△	○	○	○
比較例 2	×	◎	△	○	○	○
比較例 3	×	◎	△	○	○	○
比較例 4	×	◎	△	○	○	○
比較例 5	△	○	×研磨大	○	○	○
比較例 6	○	○	×研磨大	○	○	○
比較例 7	○	○	×研磨大	○	○	○
比較例 8	○	×低い	○	×	○	○
比較例 9	○	×低い	○	△	○	○
比較例 10	○	×低い	○	×	○	○
比較例 11	○	×Ch Up	×研磨小	○	○	△
比較例 12	○	△Ch Up	×研磨小	○	○	○
比較例 13	○	×Ch Up	×研磨小	○	○	△

[0059]

[A table 4]

	評価結果					
	B S	帯電立ち上がり性	P C 研磨	キメ	環境安定性	カブリ
実施例 11	○	○	○	○	ΔLL 上昇	○
実施例 12	○	○	○	○	○	○
実施例 13	○	○	○	○	×LL 上昇	○
比較例 14	×	○	×研磨大	○	○	○
比較例 15	△	○	×傷	○	○	○
比較例 16	×	○	○	○	○	○
実施例 14	○	○	○	○	ΔLL 上昇	△
実施例 15	○	○	○	○	ΔLL 上昇	○
実施例 16	○	○	○	○	○	×
比較例 17	×	○	○	○	○	○
比較例 18	○	○	×傷	○	○	○
比較例 19	○	×Ch Up	○	○	○	△
比較例 20	×	○	○	○	○	○
比較例 21	○	○	○	○	×LL 上昇	○
比較例 22	○	△	×研磨小	○	×HH 低すぎ	×
比較例 23	○	○	×傷	○	○	○
比較例 24	○	○	×研磨大	○	○	○
比較例 25	○	○	×研磨大	○	○	○

[0060] The number mean particle diameter of the 1st component – the 3rd component uses the value computed from the photograph of TEM observation among this specification. Moreover, the volume mean particle diameter of the 4th component uses the value measured with the light-scattering type particle-size-distribution measuring instrument.

[0061]

[Effect of the Invention] Fixing and photo conductor wear are controlled by this invention, and the outstanding effect that electrification standup nature improves is acquired. Moreover, in this invention, the outstanding effect that environmental stability and endurance also improve is acquired by controlling further the number mean particle diameter and the addition of the 1st component and the 2nd component.

[Translation done.]